

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-155578

(43)Date of publication of application : 30.05.2003

(51)Int.Cl.

G23C 22/34

(21)Application number : 2001-355007

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP  
DAIHATSU MOTOR CO LTD  
NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 20.11.2001

(72)Inventor : OKADA EISAKU  
YOSHIDA FUMIYA  
SHIRAISHI MASAJI  
CHIHARA YASUSHI

## (54) CHEMICAL CONVERSION TREATMENT AGENT FOR IRON AND/OR ZINC

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemical conversion treatment agent for iron and/or zinc which can be applied to the iron such as a cold rolled steel sheet and a galvanized steel sheet and the zinc, and can reduce the amount of sludge and the amounts of phosphorous, nitrogen and heavy metals which give environmental.

SOLUTION: The chemical conversion treatment agent for the iron and/or zinc contains zirconium iron and/or titanium ions, and fluorine ions. The contents of the titanium ions are, by weight, 20 to 500 ppm, and the molar ratio of the contents of the fluorine ions are  $\geq 6$  times of the zirconium ions and/or the titanium ions. The treatment agent does not contain phosphoric ions, and whose pH is 2 to 5.

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]It is iron and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates containing zirconium ion and/or titanium ion, and a fluorine ion, and content of said zirconium ion and/or said titanium ion is a weight reference, Iron and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates which it is 20-500 ppm, and content of said fluorine ion is a mole ratio, is 6 or more times, and does not contain phosphoric acid ion substantially to said zirconium ion and/or said titanium ion, but are characterized by pH being 2-5.

[Claim 2]The iron according to claim 1 and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates containing rustproof metal.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention can be suitably applied to iron and/or the chemical conversion agent for zinc system substrates, a still more detailed iron system substrate like cold rolled sheet steel and a zinc steel plate, or a zinc system substrate, and relates to Lynn used as the quantity of sludge, or an environmental impact, nitrogen, the iron that can decrease the quantity of a heavy metal, and/or the chemical conversion agent for zinc system substrates.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although metal-forming objects, such as a car body and parts, are generally manufactured from viewpoints of intensity, a weight saving, etc. from zinc system substrates, such as iron system substrates, such as cold rolled sheet steel, and a zinc steel plate, and an aluminum system substrate, in order that these metal-forming objects may raise corrosion resistance and abrasion resistance, the surface treatment is usually performed.

[0003] Degreasing treatment for this surface treatment method to generally remove the oil adhering to the surface, the surface control processing for forming the chemical film in after-degreasing rinsing treatment and the chemical conversion which is post processes good, zinc phosphate chemical conversion, and transformation -- it consists of a series of paint head end processes of after rinsing treatment. As a conversion treatment method applicable to all the Plastic solids by the iron system substrate, the zinc system substrate, and an aluminum system substrate, the conversion treatment method by a zinc phosphate processing agent is put in practical use.

[0004] However, in the conversion treatment method by a zinc phosphate processing agent. In order to raise that Lynn and nitrogen are included so much in a processing agent, and the performance of a chemical film formed, By making heavy metals, such as nickel and manganese, contain so much in a processing agent, become a cause of an environmental impact, sludge, such as zinc phosphate and iron phosphate, occurs so much as waste after processing, or surface control processing is required.

[0005] In [ for example ] JP,2000-282251,A as processing agents other than zinc phosphate, Although the coating method of the aluminum base material which carries out chemical conversion by the acid coat chemical conversion agent containing zirconium ion or titanium ion, phosphoric acid ion, and a fluorine ion, or the aluminum alloy substrate is proposed, The processing agent used here is not applied to an iron system substrate like cold rolled sheet steel and a zinc steel plate, or the zinc system substrate, although put in practical use as an electropainting ground of an aluminum base material or an aluminum alloy substrate.

[0006] Can apply suitably to an iron system substrate or a zinc system substrate, and Therefore, Lynn, nitrogen, There was little content of a heavy metal, and it controlled generating of sludge, such as zinc phosphate and iron phosphate, and development of the chemical conversion agent which does not need to perform surface control processing needed in the conversion treatment method by zinc phosphate processing was desired.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In view of the above-mentioned actual condition, this

invention can be suitably applied to an iron system substrate like cold rolled sheet steel and a zinc steel plate, or a zinc system substrate, and an object of this invention is to provide Lynn used as the quantity of sludge, or an environmental impact, nitrogen, the iron that can decrease the quantity of a heavy metal, and/or the chemical conversion agent for zinc system substrates. [0008]

[Means for Solving the Problem] This invention in zirconium ion and/or titanium ion, and a row. Are a fluorine ion iron and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates to contain, and content of the above-mentioned zirconium ion and/or the above-mentioned titanium ion, In a weight reference, it is 20-500 ppm, and to the above-mentioned zirconium ion and/or the above-mentioned titanium ion, content of the above-mentioned fluorine ion is a mole ratio, is 6 or more times, and does not contain phosphoric acid ion substantially, but is iron and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates whose pH is 2-5. Hereafter, this invention is explained in detail.

[0009] Iron of this invention and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates contain zirconium ion and/or titanium ion, and a fluorine ion. With iron and/or a zinc system substrate in which chemical conversion is carried out by the above-mentioned iron and/or chemical conversion agent for zinc system substrates. A substrate which consists of zinc system substrates with which some or all of an iron system substrate and a substrate with which some or all of a substrate consists of iron and/or its alloy consists of zinc and/or its alloy, these iron system substrates, and a zinc system substrate is meant.

[0010] As the above-mentioned iron system substrate, cold rolled sheet steel, hot rolled sheet steel, etc. can be mentioned, for example. As the above-mentioned zinc system substrate, for example A galvanized steel sheet, a zinc-nickel-plating steel plate, A zinc-iron plating steel plate, a zinc-chrome plating steel plate, a zinc-aluminum plating steel plate, Zinc, such as electroplating of zinc systems, such as a zinc-titanium plating steel plate, a zinc-magnesium plating steel plate, and a zinc-manganese plating steel plate, hot dipping, and a vacuum evaporation plating steel plate, or a zinc system alloy-plating steel plate can be mentioned. The above-mentioned iron and/or not only a zinc system substrate but iron of this invention and/or the chemical conversion agent for zinc system substrates can carry out chemical conversion of the aluminum system substrate which consists of aluminum and/or its alloy. As the above-mentioned aluminum system substrate, a 5000 watch system aluminum alloy, a 6000 watch system aluminum alloy, etc. can be mentioned, for example. The above-mentioned iron and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates are possible also for carrying out chemical conversion only of an iron system substrate or the zinc system substrate independently, and can also carry out chemical conversion of an iron system substrate and the zinc system substrate simultaneously. It is also possible to carry out chemical conversion of iron and/or a zinc system substrate, and the aluminum system substrate simultaneously. It becomes possible to carry out chemical conversion of the structures, such as a car body which has simultaneously an iron system substrate like cold rolled sheet steel, a zinc system substrate like a zinc steel plate, and an aluminum system substrate thereby, for example, simultaneously by iron of this invention, and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates.

[0011] In iron of this invention, and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates, the above-mentioned zirconium ion and/or the above-mentioned titanium ion are chemical film forming components, and can raise the corrosion resistance of a substrate, and abrasion resistance by forming a chemical film which contains these ingredients in a substrate.

[0012] Content of the above-mentioned zirconium ion and/or the above-mentioned titanium ion is a weight reference, and is 20-500 ppm. When there is a possibility that corrosion resistance and abrasion resistance may fall when the amount of coats of a chemical film formed in a substrate as it is less than 20 ppm becomes small and it exceeds 500 ppm, there is a possibility that a chemical film may not be formed efficiently. Preferably, it is 50-300 ppm. Content of the above-mentioned zirconium ion and/or the above-mentioned titanium ion means content of the sum total of zirconium ion and titanium ion. In iron of this invention, and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates, a desirable gestalt contains zirconium ion as an essential ingredient.

[0013]It is not limited especially as a supply source of the above-mentioned zirconium ion. For example, alkaline metal fluoro zirconate, such as  $K_2ZrF_6$ ,  $(NH_4)$  fluoro zirconate [ , such as  $_2ZrF_6$  ]; --, such as soluble fluoro zirconate, such as fluoro zirconate acid, such as  $H_2ZrF_6$ , -- zirconium fluoridation; -- zirconium oxide etc. can be mentioned.

[0014]It is not limited especially as a supply source of the above-mentioned titanium ion, but For example, alkaline metal fluoro titanate,  $(NH_4)$  fluoro titanate [ , such as  $_2TiF_6$  ]; --, such as soluble fluoro zirconate, such as fluoro titanate acid, such as  $H_2TiF_6$ , -- titanium fluoridation; -- titanium oxide etc. can be mentioned.

[0015]The above-mentioned fluorine ion plays a role of an etching agent of a substrate in iron of this invention, and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates. Content of the above-mentioned fluorine ion is a mole ratio to the above-mentioned zirconium ion and/or the above-mentioned titanium ion, and is 6 or more times. In iron of this invention, and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates, it means that the number of mols of the above-mentioned fluorine ion is 6 or more times of the number of sum total mols of the above-mentioned zirconium ion and the above-mentioned titanium ion. Etching becomes being less than 6 times insufficient, and there is a possibility that it may become impossible to form a uniform coat and corrosion resistance after paint may fall.

[0016]It is not limited especially as a supply source of the above-mentioned fluorine ion, for example, hydrofluoric acid, hydrofluoric acid salt, fluoridation boron acid, etc. can be mentioned. Since quantity of a fluorine ion to generate is insufficient when using a complex of a quoted zirconium or titanium as a supply source of the above-mentioned fluorine ion as a supply source of the above-mentioned zirconium ion or the above-mentioned titanium ion, it is desirable to use the above-mentioned fluorine compound together.

[0017]The above-mentioned iron and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates do not contain phosphoric acid ion substantially. It means not being contained, so that phosphoric acid ion acts as an ingredient in a chemical conversion agent unless phosphoric acid ion is included substantially, and in iron of this invention, and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates, it is a weight reference and, specifically, means being less than 10 ppm. When phosphoric acid ion is included substantially, a zirconium and/or titanium content in a coat formed decrease, and there is a possibility that performances, such as corrosion resistance and abrasion resistance, may fall. Iron of this invention and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates, Since phosphoric acid ion is not included substantially, an yield of sludge, such as iron phosphate, zinc phosphate, etc. by which it is generated when not using Lynn leading to an environmental impact substantially and using a zinc phosphate processing agent, can be controlled.

[0018]As for the above-mentioned iron and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates, it is still more preferred to contain rustproof metal. Performances after paint, such as corrosion resistance and abrasion resistance, can be raised more by making the above-mentioned iron and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates contain the above-mentioned rustproof metal further. As the above-mentioned rustproof metal, vanadium ions, cerium ion, nickel ion, manganese ion, cobalt ion, etc. can be mentioned, for example. Especially, vanadium ions are more preferred.

[0019]In the above-mentioned iron and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates, content of the above-mentioned rustproof metal is a weight reference, and it is preferred that it is 20-1000 ppm. Even if there is a possibility that improvement in performances, such as corrosion resistance and abrasion resistance, cannot be wished that it is less than 20 ppm and it exceeds 1000 ppm, an effect beyond it cannot be expected but is economically disadvantageous. It is 50-500 ppm more preferably.

[0020]It is not limited especially as a supply source of the above-mentioned vanadium ions, for example, a vanadic acid salt, vanadium pentoxide, etc. can be mentioned. It is not limited especially as a supply source of the above-mentioned cerium ion, for example, a cerium nitrate, cerium carbonate, cerium chloride, etc. can be mentioned.

[0021]It is not limited especially as a supply source of the above-mentioned nickel ion, for example, nickel nitrate, nickel carbonate, nickel chloride, nickel hydroxide, etc. can be mentioned. It is not limited especially as a supply source of the above-mentioned manganese ion, for example, manganese nitrate, manganese carbonate, a manganese chloride, etc. can be mentioned. It is not limited especially as a supply source of the above-mentioned cobalt ion, for example, a cobalt nitrate, cobalt carbonate, a cobalt chloride, etc. can be mentioned.

[0022]pH of the above-mentioned iron and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates is 2-5. When a precipitation amount of a coat becomes it small that it is less than two, there is a possibility of reducing corrosion resistance and 5 is exceeded, neither zirconium ion nor titanium ion forms a coat, but there is a possibility of depositing in a processing agent. It is 2-4.3 and is 3.5-4 more preferably.

[0023]As for adjustment of pH in the above-mentioned iron and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates, it is preferred to carry out using acid or a base which does not have an adverse effect on chemical conversion, such as nitric acid, perchloric acid, sulfuric acid, sodium nitrate, ammonium hydroxide, sodium hydroxide, and ammonia. For example, a method of adjusting with nitric acid, ammonia, or nitric acid and sodium hydroxide, etc. can be mentioned. Even if it makes nitric acid, ammonia, and sodium hydroxide contain in a processing agent, since a coat forming component does not become, these become possible [ maintaining pH in the range of desired ] by supplying zirconium ion, titanium ion, and a fluorine ion which are the ingredients which decrease by chemical conversion.

[0024]In the above-mentioned iron and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates, when adjusting pH by making nitrate ion contain in a processing agent, content of nitrate ion is a weight reference and it is preferred that it is 100-5000 ppm. When pH of a processing agent cannot be maintained to 2-5 as it is less than 100 ppm, but there is a possibility that a good coat may not be formed and it exceeds 5000 ppm, there is a possibility that a coat may not be formed efficiently.

[0025]as the conversion treatment method of iron which carries out chemical conversion of iron and/or the zinc system substrate by iron of this invention, and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates, and/or a zinc system substrate -- degreasing treatment, after-degreasing rinsing treatment, chemical conversion, and transformation -- a method of performing after rinsing treatment is preferred.

[0026]The above-mentioned degreasing treatment is performed in order to remove oil and dirt adhering to a base material surface, and in 30-55 \*\*, dipping treatment of a for [ about several minutes ] is usually made by degreasers, such as phosphorus-free and a non-nitrogen degreasing penetrant remover. It is also possible to perform reserve degreasing treatment before degreasing treatment by request. The above-mentioned after-degreasing rinsing treatment is performed by a lot of water washing by spray treatment by 1 time or more than it, in order to rinse a degreaser after degreasing treatment.

[0027]The above-mentioned chemical conversion is iron of this invention, and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates, by carrying out chemical conversion of the substrate, makes a chemical film form in a base material surface, and gives corrosion resistance and abrasion resistance. Dip coating, a spray method, etc. can be mentioned as a disposal method.

[0028]In the above-mentioned chemical conversion, as for temperature of the above-mentioned iron and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates, it is preferred that it is 30-60 \*\*, and it is more preferred that it is 35-45 \*\*. When the amount of coats formed as it is less than 30 \*\* becomes small, there is a possibility that corrosion resistance may fall and it exceeds 60 \*\*, there is fear that efficiency in coat formation is bad.

[0029]In the above-mentioned chemical conversion, as for processing time of the above-mentioned iron and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates, it is preferred that they are 30 seconds - 20 minutes, and it is more preferred that they are 60 seconds - 5 minutes. When the amount of coats formed as it is less than 30 seconds is not enough, there is a possibility that corrosion resistance and abrasion resistance may fall and it exceeds 20 minutes, there is fear that efficiency in coat formation is bad.

[0030]the above -- transformation -- after rinsing treatment is performed by 1 time or more than it in order not to have an adverse effect on paint film appearance after subsequent electropainting, etc. In this case, it is appropriate that the last rinsing is performed with pure water. In rinsing treatment after this degreasing, either spray rinsing or immersion rinsing is OK, and it can also rinse combining these methods. the above -- transformation -- in accordance with a publicly known method, it dries if needed and after after rinsing treatment can perform electropainting after that.

[0031]A conversion treatment method which carries out chemical conversion of iron and/or the zinc system substrate by iron of this invention, and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates, In a method of processing using a zinc phosphate chemical conversion agent put in practical use conventionally, since it is not necessary to perform needed surface control processing, it becomes possible to perform chemical conversion of a substrate more efficiently.

[0032]As for the amount of coats formed by a conversion treatment method of the above-mentioned iron and/or a zinc system substrate, in the case of iron system substrates, such as cold rolled sheet steel, it is preferred that it is  $15 - 45 \text{ mg/m}^2$ , and it is more preferred to it that it is  $20 - 40 \text{ mg/m}^2$ . When there is a possibility that corrosion resistance and abrasion resistance may fall that it is less than  $15 \text{ mg/m}^2$  since the amount of coats is small and  $45 \text{ mg/m}^2$  is exceeded, there is a possibility that adhesion may become insufficient.

[0033]As for the amount of coats formed by a conversion treatment method of the above-mentioned iron and/or a zinc system substrate, in the case of zinc system substrates, such as a zinc steel plate, it is preferred that it is  $15 - 70 \text{ mg/m}^2$ , and it is more preferred to it that it is  $20 - 60 \text{ mg/m}^2$ . When there is a possibility that corrosion resistance and abrasion resistance may fall that it is less than  $15 \text{ mg/m}^2$  since the amount of coats is small and  $70 \text{ mg/m}^2$  is exceeded, there is a possibility that adhesion may become insufficient. The amount of coats means a zirconium in a coat formed of the above-mentioned iron and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates, and the total quantity of titanium, and fluorescence X rays can analyze.

[0034]the amount of coats formed by a conversion treatment method of the above-mentioned iron and/or a zinc system substrate lengthens processing time in the above-mentioned chemical conversion -- and/or, treatment temperature -- it is possible by making it high to enlarge the amount of coats to a substrate. Thereby, by adjusting processing time and/or treatment temperature, the desired amount of coats can be formed on a substrate, and it becomes possible to raise performances, such as corrosion resistance and abrasion resistance.

[0035]Iron of this invention and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates, Content of zirconium ion and/or titanium ion is made into a specific range, By making a fluorine ion beyond a specific value by a mole ratio to zirconium ion and/or titanium ion, making pH of a processing agent into a specific range, and not including phosphoric acid ion substantially in a processing agent further, Performances, such as desired corrosion resistance and abrasion resistance, can be given to a substrate obtained after paint. Chemical conversion of iron like cold rolled sheet steel or a zinc steel plate and/or a zinc system substrate which are used for a car body etc. is carried out by this, It becomes possible to decrease quantity of Lynn used as sludge, such as zinc phosphate and iron phosphate, and an environmental impact, or a heavy metal compared with chemical conversion by a zinc phosphate processing agent which it becomes possible to give corrosion resistance and abrasion resistance suitably to a substrate, and is put in practical use from the former. A conversion treatment method which carries out chemical conversion of iron and/or the zinc system substrate by iron of this invention and/or a chemical conversion agent for zinc system substrates becomes possible [ performing chemical conversion more efficiently ] from it not being necessary to perform surface control processing required of chemical conversion by zinc phosphate.

[0036]

[Example]An example explains this invention still more concretely below. However, this invention is not limited to these examples. Among an example, especially, a "part" means a "weight section", as long as there is no notice.

[0037]Cold rolled sheet steel of one to example 6 marketing; paint pretreatment was performed to SPCC-SD (Japanese test panel company make, 70mmx150mmx0.8mm) on condition of the following.

(1) Paint pretreatment degreasing treatment : dipping treatment of the 40 \*\* was carried out for 2 minutes at 2 % of the weight "surfboard cleaner EC92" (degreaser by Nippon Paint Co., Ltd.). After-degreasing rinsing treatment: Spray treatment was carried out for 30 seconds with tap water.

Chemical conversion: It was considered as zirconium ion 100ppm, 125 ppm of fluorine ions, and 1000 ppm of nitrate ion using zircon hydrofluoric acid, hydrofluoric acid, and nitric acid, and pH prepared iron and/or the chemical conversion agent for zinc system substrates which are 4 using ammonia. The temperature of the prepared iron and/or the chemical conversion agent for zinc system substrates was 40 \*\*, and dipping treatment was carried out. The amount of coats was adjusted by changing processing time (immersion time). The relation of the amount of coats of processing time and a zirconium was shown in Table 1.

transformation -- after rinsing treatment: -- spray treatment was carried out for 30 seconds with tap water.

pure water rinsing treatment: -- the rinse by pure water -- spray treatment was carried out for 30 seconds.

Drying process: The cold rolled sheet steel after rinsing treatment was dried for 10 minutes at 80 \*\* in the electric drying furnace. The amount of coats was analyzed as coating weight of a zirconium using "XRF1700" (X-ray fluorescence device by Shimadzu Corp.).

[0038]

[Table 1]

冷延鋼板	
処理時間(秒)	Zr皮膜量 (mg/m <sup>2</sup> )
20	10
50	20
120	30
240	40
400	50
600	60

[0039](2) The electropainting above-mentioned paint pretreatment (1) was performed, the cold rolled sheet steel adjusted to the amount of coats shown in Table 2 was electrodeposited so that it might become 20 micrometers of dry membrane thickness using "power NIKUSU 110" (cationic electrodeposition paint by Nippon Paint Co., Ltd.), and it burned by heating for 20 minutes at 170 \*\* after rinsing.

[0040](3) The cold rolled sheet steel which performed a middle coat, the finish coating above-mentioned paint pretreatment (1), and the above-mentioned electropainting (2) so that it may become 35 micrometers of dry membrane thickness using "OP-2" (intermediate coat by Nippon Paint Co., Ltd.) further, It painted by spray painting, it burned by having heated for 20 minutes at 140 \*\*, and the middle-coat coat was formed. Subsequently, it painted by spray painting, it burned by having heated for 20 minutes at 140 \*\*, and the finish coating film was formed so that "OP-058" (top coat by Nippon Paint Co., Ltd.) might be used and it might become 35 micrometers of dry membrane thickness on a middle-coat coat.

[0041]About the cold rolled sheet steel which performed the above-mentioned paint pretreatment (1) and the above-mentioned electropainting (2), or the cold rolled sheet steel which performed the above-mentioned middle coat and finish coating (3) further, the following item was evaluated and the evaluation result was shown in Table 2.

[0042]The water resistant secondary adhesion test above-mentioned paint pretreatment (1), the above-mentioned electropainting (2), and the above-mentioned middle coat,After having formed



the squares (100 pieces) of a 2-mm interval by the sharp cutter after the cold rolled sheet steel which performed finish coating (3) was immersed in 40 \*\* pure water for 240 hours, and sticking adhesive tape on the field, the tape was exfoliated and the number of the squares which separated from cold rolled sheet steel was measured.

After putting the two vertical parallel cut which reaches to a base into the cold rolled sheet steel which performed the salt water immersion test above-mentioned paint pretreatment (1) and the above-mentioned electropainting (2), into a 5% NaCl aqueous solution, it was immersed at 50 \*\* for 840 hours. Then, after sticking adhesive tape on a cut part, the tape was exfoliated and the coat peeling width (maximum) of the both sides from a cut part was measured.

The cold rolled sheet steel which performed the neutral salt spray test (SST) above-mentioned paint pretreatment (1) and the above-mentioned electropainting (2) was evaluated based on JIS C0023.

The cold rolled sheet steel which performed the salt fog cycle test above-mentioned paint pretreatment (1), the above-mentioned electropainting (2) and the above-mentioned middle coat, and finish coating (3) was evaluated based on the JIS C0024 severity 6.

[0043] In the chemical conversion in the example 7 above-mentioned paint pretreatment (1), titanium hydrofluoric acid, Using hydrofluoric acid and nitric acid, titanium ion 100ppm, 240 ppm of fluorine ions, It was considered as 1000 ppm of nitrate ion, and using ammonia, pH prepared iron and/or the chemical conversion agent for zinc system substrates which are 4, and made temperature of the chemical conversion agent 50 \*\*, processing time was carried out for 120 seconds, and it carried out like Example 1 except having obtained the coat of amount of coats 30 mg/m<sup>2</sup> of titanium. The evaluation result was shown in Table 2. The relation of the amount of coats of processing time and titanium was not measured.

[0044] In [ perform surface control processing for 30 seconds at a room temperature using "surfboard fine 5N-8R" (Nippon Paint Co., Ltd. tabulation side regulator) after the after-degreasing rinsing treatment in the comparative example 1 above-mentioned paint pretreatment (1), and ] chemical conversion, It carried out like Example 1 using "surfboard dyne SD-6350 (zinc phosphate processing agent by Nippon Paint Co., Ltd.)" except having carried out dipping treatment for 2 minutes at the temperature of 35 \*\*. The evaluation result was shown in Table 2.

[0045] In the comparative example 2 above-mentioned paint pretreatment (1), it carried out like Example 1 except having performed only degreasing treatment and after-degreasing rinsing treatment. The evaluation result was shown in Table 2.

[0046]

[Table 2]

		Zr皮膜量	電着塗装板		電着塗装→中・上塗り塗装	
		蛍光X線分析にて測定 (mg/m <sup>2</sup> )	塩水噴霧(SST)	塩水浸漬	耐水2次密着	塩水噴霧サイクル試験
			35℃×840h	50℃×840h	40℃×240h	10サイクル
			両側巾(mm)	両側巾(mm)	2mm基準目	両側巾(mm)
実施例1	Zr(F <sub>6</sub> )皮膜	10	7	2	0/100	7
実施例2		20	4	2	0/100	2
実施例3		30	4	2	0/100	2
実施例4		40	4	2	0/100	2
実施例5		50	4	8	0/100	2
実施例6		60	5	10	0/100	3
実施例7	Ti(F <sub>6</sub> )皮膜	30	5	4	0/100	4
比較例1	リン酸亜鉛	—	4	2	0/100	2
比較例2	脱脂のみ	—	7	13	0/100	10

[0047]It replaced with the cold rolled sheet steel of eight to example 14 marketing, and carried out like Example 1 except having used the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet (plating coating weight; 45 g/m<sup>2</sup>, 70mmx150mmx0.8mm). The relation between processing time and the amount of coats was shown in Table 3. The evaluation result about what was adjusted to the amount of coats shown in Table 4 was shown in Table 4. The neutral salt spray test (SST) was not done.

[0048]Shall replace with the cold rolled sheet steel of example 15 marketing, the temperature of a chemical conversion agent shall be 40 \*\* using a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet (plating coating weight; 45 g/m<sup>2</sup>, 70mmx150mmx0.8mm), and processing time is carried out for 60 seconds, It carried out like Example 7 except having obtained the coat of amount of coats 40 mg/m<sup>2</sup> of titanium. The evaluation result was shown in Table 4.

[0049]It replaced with the cold rolled sheet steel of comparative example 3 marketing, and carried out like the comparative example 1 except having used the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet (plating coating weight; 45 g/m<sup>2</sup>, 70mmx150mmx0.8mm). The evaluation result was shown in Table 4.

[0050]It replaced with the cold rolled sheet steel of comparative example 4 marketing, and carried out like the comparative example 2 except having used the hot-dip zinc-coated carbon steel sheet (plating coating weight; 45 g/m<sup>2</sup>, 70mmx150mmx0.8mm). The evaluation result was shown in Table 4.

[0051]

[Table 3]

溶融亜鉛めっき鋼板	
処理時間(秒)	Zr皮膜量(mg/m <sup>2</sup> )
15	10
30	20
60	30
120	40
200	50
300	60
400	70

[0052]

[Table 4]

		Zr皮膜量	電着塗装板	電着塗装→中・上塗り塗装	
		蛍光X線分析にて測定 (mg/m <sup>2</sup> )	塩水浸漬	耐水2次密着	塩水噴霧サイクル試験
			50℃×840h 両側巾(mm)	40℃×240h 2mm基盤目	10サイクル 両側巾(mm)
実施例8	Zr(F <sub>6</sub> )皮膜	10	4	0/100	3
実施例9		20	3	0/100	2
実施例10		30	3	0/100	2
実施例11		40	2	0/100	2
実施例12		50	3	0/100	2
実施例13		60	3	0/100	2
実施例14		70	5	0/100	2
実施例15	Ti(F <sub>6</sub> )皮膜	40	3	0/100	3
比較例3	リン酸亜鉛	—	10	0/100	2
比較例4	脱脂のみ	—	6	0/100	3

[0053] In cold rolled sheet steel and a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, it became clear from Table 1 and Table 3 that the desired amount of coats can be obtained by changing the processing time in chemical conversion. About cold rolled sheet steel, like a zinc phosphate processing agent from an evaluation result from Table 2, It turned out that corrosion resistance utilizable enough is shown, and when the amount of coats of the coat especially formed of the zirconium was 20 – 40 mg/m<sup>2</sup>, it became clear that the corrosion resistance superior to a zinc phosphate processing agent is shown. From Table 4, it turned out that corrosion resistance utilizable enough is shown also about a hot-dip zinc-coated carbon steel sheet, and when the amount of coats of the coat especially formed of the zirconium was 20–60mg[ /m ]<sup>2</sup>, it became clear that the corrosion resistance superior to a zinc phosphate processing agent is shown.

[0054]

[Effect of the Invention] Iron of this invention and/or the chemical conversion agent for zinc system substrates, Since it consists of composition mentioned above, a good chemical film can be formed in an iron system substrate like cold rolled sheet steel and a zinc steel plate used for the car body etc., or a zinc system substrate like the conventional zinc phosphate processing agent, and it excels in corrosion resistance or abrasion resistance.

Compared with a zinc phosphate processing agent, the quantity of Lynn used as the quantity of sludge or an environmental impact, nitrogen, and a heavy metal can also be decreased.

By iron of this invention, and/or the chemical conversion agent for zinc system substrates, in carrying out chemical conversion of iron and/or the zinc system substrate, it becomes possible from it not being necessary to perform surface control processing required of the chemical conversion by a zinc phosphate processing agent to perform chemical conversion more efficiently.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-155578

(P2003-155578A)

(43) 公開日 平成15年5月30日 (2003.5.30)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マコ-ト\* (参考)

C 2 3 C 22/34

C 2 3 C 22/34

4 K 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-355007(P2001-355007)

(22) 出願日 平成13年11月20日 (2001. 11. 20)

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(71) 出願人 000002967

ダイハツ工業株式会社

大阪府池田市ダイハツ町1番1号

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(74) 代理人 100086586

弁理士 安富 康男 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤

(57) 【要約】

【課題】 冷延鋼板、亜鉛鋼板のような鉄系基材や亜鉛系基材に対して好適に適用でき、スラッジの量や環境負荷となるリン、窒素、重金属の量を減少させることが可能な鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤を提供する。

【解決手段】 ジルコニウムイオン及び／又はチタニウムイオン、並びに、フッ素イオンを含有してなる鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤であって、上記ジルコニウムイオン及び／又は上記チタニウムイオンの含有量は、重量基準で、20～500ppmであり、上記フッ素イオンの含有量は、上記ジルコニウムイオン及び／又は上記チタニウムイオンに対して、モル比で、6倍以上であり、実質的にリン酸イオンを含有せず、pHが2～5である鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジルコニウムイオン及び／又はチタニウムイオン、並びに、フッ素イオンを含有してなる鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤であって、前記ジルコニウムイオン及び／又は前記チタニウムイオンの含有量は、重量基準で、20～500ppmであり、前記フッ素イオンの含有量は、前記ジルコニウムイオン及び／又は前記チタニウムイオンに対して、モル比で、6倍以上であり、実質的にリン酸イオンを含有せず、pHが2～5であることを特徴とする鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤。

【請求項2】 更に、防錆金属を含有する請求項1記載の鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤、更に詳しくは、冷延鋼板、亜鉛鋼板のような鉄系基材や亜鉛系基材に対して好適に適用でき、スラッジの量や環境負荷となるリン、窒素、重金属の量を減少させることが可能な鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】自動車車体や部品等の金属成形体は、強度や軽量化等の観点から、一般的には、冷延鋼板等の鉄系基材、亜鉛鋼板等の亜鉛系基材、アルミニウム系基材から製造されているが、これらの金属成形体は、耐食性や耐磨耗性を向上させるために、通常、表面処理が行われている。

【0003】この表面処理方法は、一般的に、表面に付着している油分を除去するための脱脂処理、脱脂後水洗処理、後工程である化成処理における化成皮膜の形成を良好に行うための表面調整処理、リン酸亜鉛化成処理、及び、化成後水洗処理という一連の塗装前処理工程からなっている。鉄系基材、亜鉛系基材、アルミニウム系基材による成形体全てに適用することができる化成処理方法としては、リン酸亜鉛処理剤による化成処理方法が実用化されている。

【0004】しかしながら、リン酸亜鉛処理剤による化成処理方法では、処理剤中にリンや窒素を多量に含むことや、形成される化成皮膜の性能を向上させるために、ニッケル、マンガン等の重金属を処理剤中に多量に含有させることにより環境負荷の原因となったり、処理後の廃棄物としてリン酸亜鉛、リン酸鉄等のスラッジが多量に発生したり、表面調整処理が必要であったりする。

【0005】また、リン酸亜鉛以外の処理剤としては、例えば、特開2000-282251号公報において、ジルコニウムイオン又はチタニウムイオン、リン酸イオン、及び、フッ素イオンを含んでなる酸性皮膜化成処理剤で化成処理するアルミニウム基材又はアルミニウム合金基材の塗装方法が提案されているが、ここで使用され

る処理剤は、アルミニウム基材又はアルミニウム合金基材の電着塗装下地として実用化されているが、冷延鋼板、亜鉛鋼板のような鉄系基材や亜鉛系基材に対して適用されていない。

【0006】従って、鉄系基材や亜鉛系基材に対して好適に適用でき、リン、窒素、重金属の含有量が少なく、リン酸亜鉛、リン酸鉄等のスラッジの発生を抑制し、リン酸亜鉛処理による化成処理方法において必要とされる表面調整処理を行う必要がないような化成処理剤の開発が望まれていた。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状に鑑み、冷延鋼板、亜鉛鋼板のような鉄系基材や亜鉛系基材に対して好適に適用でき、スラッジの量や環境負荷となるリン、窒素、重金属の量を減少させることが可能な鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、ジルコニウムイオン及び／又はチタニウムイオン、並びに、フッ素イオンを含有してなる鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤であって、上記ジルコニウムイオン及び／又は上記チタニウムイオンの含有量は、重量基準で、20～500ppmであり、上記フッ素イオンの含有量は、上記ジルコニウムイオン及び／又は上記チタニウムイオンに対して、モル比で、6倍以上であり、実質的にリン酸イオンを含有せず、pHが2～5である鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明の鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤は、ジルコニウムイオン及び／又はチタニウムイオン、並びに、フッ素イオンを含有してなるものである。上記鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤により化成処理される鉄及び／又は亜鉛系基材とは、基材の一部又は全部が鉄及び／又はその合金からなる鉄系基材、基材の一部又は全部が亜鉛及び／又はその合金からなる亜鉛系基材、これらの鉄系基材及び亜鉛系基材からなる基材を意味する。

【0010】上記鉄系基材としては、例えば、冷延鋼板、熱延鋼板等を挙げることができる。上記亜鉛系基材としては、例えば、亜鉛めっき鋼板、亜鉛-ニッケルめっき鋼板、亜鉛-鉄めっき鋼板、亜鉛-クロムめっき鋼板、亜鉛-アルミニウムめっき鋼板、亜鉛-チタンめっき鋼板、亜鉛-マグネシウムめっき鋼板、亜鉛-マンガンめっき鋼板等の亜鉛系の電気めっき、溶融めっき、蒸着めっき鋼板等の亜鉛又は亜鉛系合金めっき鋼板等を挙げることができる。なお、本発明の鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤は、上記鉄及び／又は亜鉛系基材だけでなく、アルミニウム及び／又はその合金からなるアルミニウム系基材を化成処理することも可能である。上記

アルミニウム系基材としては、例えば、5000番系アルミニウム合金、6000番系アルミニウム合金等を挙げることができる。また、上記鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤は、鉄系基材のみ又は亜鉛系基材のみを単独で化成処理することも可能であるし、鉄系基材と亜鉛系基材を同時に化成処理することも可能である。更に、鉄及び／又は亜鉛系基材、並びに、アルミニウム系基材を同時に化成処理することも可能である。これにより、例えば、冷延鋼板のような鉄系基材、亜鉛鋼板のような亜鉛系基材及びアルミニウム系基材を同時に有する自動車車体等の構造物を本発明の鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤により同時に化成処理することが可能となる。

【0011】上記ジルコニウムイオン及び／又は上記チタニウムイオンは、本発明の鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤において、化成皮膜形成成分であり、基材にこれらの成分を含む化成皮膜が形成されることにより、基材の耐食性や耐摩耗性を向上させることができる。

【0012】上記ジルコニウムイオン及び／又は上記チタニウムイオンの含有量は、重量基準で、20～500ppmである。20ppm未満であると、基材に形成される化成皮膜の皮膜量が小さくなることによって、耐食性や耐摩耗性が低下するおそれがあり、500ppmを超えると、効率的に化成皮膜が形成されないおそれがある。好ましくは、50～300ppmである。なお、上記ジルコニウムイオン及び／又は上記チタニウムイオンの含有量とは、ジルコニウムイオンとチタニウムイオンとの合計の含有量を意味するものである。本発明の鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤において、好ましい形態は、ジルコニウムイオンを必須成分として含有するものである。

【0013】上記ジルコニウムイオンの供給源としては特に限定されず、例えば、 $K_2ZrF_6$ 等のアルカリ金属フルオロジルコネート、 $(NH_4)_2ZrF_6$ 等のフルオロジルコネート； $H_2ZrF_6$ 等のフルオロジルコネート酸等の可溶性フルオロジルコネート等；フッ化ジルコニウム；酸化ジルコニウム等を挙げることができる。

【0014】上記チタニウムイオンの供給源としては特に限定されず、例えば、アルカリ金属フルオロチタネート、 $(NH_4)_2TiF_6$ 等のフルオロチタネート； $H_2TiF_6$ 等のフルオロチタネート酸等の可溶性フルオロチタネート等；フッ化チタン；酸化チタン等を挙げることができる。

【0015】上記フッ素イオンは、本発明の鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤において、基材のエッチング剤としての役割を果たすものである。上記フッ素イオンの含有量は、上記ジルコニウムイオン及び／又は上記チタニウムイオンに対して、モル比で、6倍以上である。本発明の鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤におい

て、上記フッ素イオンのモル数が上記ジルコニウムイオンと上記チタニウムイオンの合計モル数の6倍以上であることを意味するものである。6倍未満であると、エッチングが不十分となって、均一な皮膜を形成することができなくなり、塗装後の耐食性が低下するおそれがある。

【0016】上記フッ素イオンの供給源としては特に限定されず、例えば、フッ化水素酸、フッ化水素酸塩、フッ化硼素酸等を挙げることができる。なお、上記フッ素イオンの供給源として、上記ジルコニウムイオンや上記チタニウムイオンの供給源として挙げたジルコニウム又はチタンの錯体を用いる場合には、生成するフッ素イオンの量が不十分であるので、上記フッ素化合物を併用することが望ましい。

【0017】上記鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤は、実質的にリン酸イオンを含有しないものである。実質的にリン酸イオンを含まないとは、リン酸イオンが化成処理剤中の成分として作用するほど含まれていないことを意味し、具体的には、本発明の鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤において、重量基準で、10ppm未満であることを意味するものである。実質的にリン酸イオンを含む場合には、形成される皮膜中のジルコニウム及び／又はチタン含有量が少なくなり、耐食性及び耐摩耗性等の性能が低下するおそれがある。本発明の鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤は、実質的にリン酸イオンを含まないことから、環境負荷の原因となるリンを実質的に使用することがなく、リン酸亜鉛処理剤を使用する場合に発生するリン酸鉄、リン酸亜鉛等のようなスラッジの発生量を抑制することができる。

【0018】上記鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤は、更に、防錆金属を含有することが好ましい。上記鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤に、上記防錆金属を更に含有させることにより、塗装後における耐食性や耐摩耗性等の性能をより向上させることができる。上記防錆金属としては、例えば、バナジウムイオン、セリウムイオン、ニッケルイオン、マンガンイオン、コバルトイオン等を挙げることができる。なかでも、バナジウムイオンがより好ましい。

【0019】上記防錆金属の含有量は、上記鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤において、重量基準で、20～1000ppmであることが好ましい。20ppm未満であると、耐食性や耐摩耗性等の性能の向上が望めないおそれがあり、1000ppmを超えても、それ以上の効果は望めず、経済的に不利である。より好ましくは、50～500ppmである。

【0020】上記バナジウムイオンの供給源としては特に限定されず、例えば、バナジウム酸塩、五酸化バナジウム等を挙げることができる。上記セリウムイオンの供給源としては特に限定されず、例えば、硝酸セリウム、炭酸セリウム、塩化セリウム等を挙げることができる。

【0021】上記ニッケルイオンの供給源としては特に限定されず、例えば、硝酸ニッケル、炭酸ニッケル、塩化ニッケル、水酸化ニッケル等を挙げることができる。上記マンガンイオンの供給源としては特に限定されず、例えば、硝酸マンガン、炭酸マンガン、塩化マンガン等を挙げることができる。上記コバルトイオンの供給源としては特に限定されず、例えば、硝酸コバルト、炭酸コバルト、塩化コバルト等を挙げることができる。

【0022】上記鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤は、pHが2～5である。2未満であると、皮膜の析出量が小さくなり、耐食性を低下させるおそれがあり、5を超えると、ジルコニウムイオンやチタニウムイオンが皮膜を形成せず、処理剤中において析出するおそれがある。好ましくは、2～4、3であり、より好ましくは、3.5～4である。

【0023】上記鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤におけるpHの調整は、硝酸、過塩素酸、硫酸、硝酸ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、アンモニア等の化成処理に悪影響を与えない酸又は塩基を用いて行うのが好ましい。例えば、硝酸とアンモニア、又は、硝酸と水酸化ナトリウムによって調整する方法等を挙げることができる。硝酸、アンモニア、水酸化ナトリウムを処理剤中に含有させても、これらは皮膜形成成分とはならないので、化成処理によって減少する成分であるジルコニウムイオン、チタニウムイオン、フッ素イオンを補給することによりpHを所望の範囲に維持することが可能となる。

【0024】上記鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤において、処理剤中に硝酸イオンを含有させることによってpHを調整する場合には、硝酸イオンの含有量は、重量基準で、100～5000ppmであることが好ましい。100ppm未満であると、処理剤のpHを2～5に維持できず、良好な皮膜が形成されないおそれがあり、5000ppmを超えると、効率的に皮膜が形成されないおそれがある。

【0025】本発明の鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤で、鉄及び／又は亜鉛系基材を化成処理する鉄及び／又は亜鉛系基材の化成処理方法としては、脱脂処理、脱脂後水洗処理、化成処理及び化成後水洗処理を行う方法が好ましい。

【0026】上記脱脂処理は、基材表面に付着している油分や汚れを除去するために行われるものであり、無リン・無窒素脱脂洗浄液等の脱脂剤により、通常30～55℃において数分間程度の浸漬処理がなされる。所望により、脱脂処理の前に、予備脱脂処理を行うことも可能である。上記脱脂後水洗処理は、脱脂処理後の脱脂剤を水洗するために、大量の水流水によって1回又はそれ以上でスプレー処理により行われるものである。

【0027】上記化成処理は、本発明の鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤で、基材を化成処理することによ

り、基材表面に化成皮膜を形成させ、耐食性や耐磨耗性を付与するものである。処理方法としては、浸漬法、スプレー法等を挙げることができる。

【0028】上記化成処理において、上記鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤の温度は、30～60℃であることが好ましく、35～45℃であることがより好ましい。30℃未満であると、形成される皮膜量が小さくなり、耐食性が低下するおそれがあり、60℃を超えると、皮膜形成における効率が悪いおそれがある。

10 【0029】上記化成処理において、上記鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤の処理時間は、30秒～20分であることが好ましく、60秒～5分であることがより好ましい。30秒未満であると、形成される皮膜量が充分でなく、耐食性や耐磨耗性が低下するおそれがあり、20分を超えると、皮膜形成における効率が悪いおそれがある。

20 【0030】上記化成後水洗処理は、その後の電着塗装後の塗膜外観等に悪影響を及ぼさないようにするために、1回又はそれ以上により行われるものである。この場合、最終の水洗は、純水で行われることが適当である。この脱脂後水洗処理においては、スプレー水洗又は浸漬水洗のどちらでもよく、これらの方法を組み合わせて水洗することもできる。上記化成後水洗処理の後は、公知の方法に従って、必要に応じて乾燥され、その後、電着塗装を行うことができる。

30 【0031】本発明の鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤で、鉄及び／又は亜鉛系基材を化成処理する化成処理方法は、従来より実用化されているリン酸亜鉛化成処理剤を用いて処理する方法において、必要となっている表面調整処理を行わなくてもよい。より効率的に基材の化成処理を行うことが可能となる。

【0032】上記鉄及び／又は亜鉛系基材の化成処理方法により形成される皮膜量は、冷延鋼板等の鉄系基材の場合には、15～45mg/m<sup>2</sup>であることが好ましく、20～40mg/m<sup>2</sup>であることがより好ましい。15mg/m<sup>2</sup>未満であると、皮膜量が小さいために、耐食性や耐磨耗性が低下するおそれがあり、45mg/m<sup>2</sup>を超えると、密着性が不十分になるおそれがある。

40 【0033】上記鉄及び／又は亜鉛系基材の化成処理方法により形成される皮膜量は、亜鉛鋼板等の亜鉛系基材の場合には、15～70mg/m<sup>2</sup>であることが好ましく、20～60mg/m<sup>2</sup>であることがより好ましい。15mg/m<sup>2</sup>未満であると、皮膜量が小さいために、耐食性や耐磨耗性が低下するおそれがあり、70mg/m<sup>2</sup>を超えると、密着性が不十分になるおそれがある。なお、皮膜量とは、上記鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤により形成される皮膜中のジルコニウムとチタンの合計量を意味するものであり、例えば、蛍光X線により分析することができる。

50 【0034】上記鉄及び／又は亜鉛系基材の化成処理方

法により形成される皮膜量は、上記化成処理において、処理時間を長くすることによって、及び／又は、処理温度高くすることによって、基材への皮膜量を大きくすることが可能である。これにより、処理時間及び／又は処理温度を調整することによって所望の皮膜量を基材上に形成することができ、耐食性や耐磨耗性等の性能を向上させることが可能となる。

【0035】本発明の鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤は、ジルコニウムイオン及び／又はチタニウムイオンの含有量を特定範囲とし、フッ素イオンをジルコニウムイオン及び／又はチタニウムイオンに対してモル比で特定値以上とし、処理剤のpHを特定範囲とし、更に、処理剤中に実質的にリン酸イオンを含まないものとする。ことによって、塗装後に得られる基材に対して所望の耐食性や耐磨耗性等の性能を付与することができる。これにより、自動車車体等に用いられている冷延鋼板や亜鉛鋼板のような鉄及び／又は亜鉛系基材を化成処理し、基材に耐食性や耐磨耗性を好適に付与することが可能となり、また、従来から実用化されているリン酸亜鉛処理剤による化成処理に比べて、リン酸亜鉛やリン酸鉄等のスラッジ、環境負荷となるリンや重金属の量を減少させることが可能となる。更に、本発明の鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤で、鉄及び／又は亜鉛系基材を化成処理する化成処理方法は、リン酸亜鉛による化成処理で必要な表面調整処理を行わなくてもよいことから、より効率的に化成処理を行うことが可能となる。

【0036】

【実施例】以下に本発明を実施例により更に具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また実施例中、「部」は特に断りのない限り「重量部」を意味する。

【0037】実施例1～6

市販の冷延鋼板；SPCC-SD（日本テストパネル社製、70mm×150mm×0.8mm）に、下記の条件で、塗装前処理を施した。

（1）塗装前処理

脱脂処理：2重量％「サーフクリーナーEC92」（日本ペイント社製脱脂剤）で40℃、2分間浸漬処理した。

脱脂後水洗処理：水道水で30秒間スプレー処理した。  
化成処理：ジルコニウムフッ化水素酸、フッ化水素酸、硝酸を用いて、ジルコニウムイオン100ppm、フッ素イオン125ppm、硝酸イオン1000ppmとし、アンモニアを用いてpHが4である鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤を調製した。調製した鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤の温度を40℃とし、浸漬処理した。処理時間（浸漬時間）を変化させることによって、皮膜量の調整を行った。処理時間とジルコニウムの皮膜量の関係を表1に示した。

化成後水洗処理：水道水で30秒間スプレー処理した。

純水水洗処理：純水による流水洗、30秒間スプレー処理した。

乾燥処理：水洗処理後の冷延鋼板を電気乾燥炉において、80℃で10分間乾燥した。なお、皮膜量は、「XRF1700」（島津製作所社製蛍光X線分析装置）を用いて、ジルコニウムの付着量として分析した。

【0038】

【表1】

冷延鋼板	
処理時間(秒)	Zr皮膜量(mg/m <sup>2</sup> )
20	10
50	20
120	30
240	40
400	50
600	60

20 【0039】（2）電着塗装

上記塗装前処理（1）を行って、表2に示す皮膜量に調整した冷延鋼板を「パワーニクス110」（日本ペイント社製カチオン電着塗料）を用いて乾燥膜厚20μmになるように電着塗装し、水洗後、170℃で20分間加熱して焼き付けを行った。

【0040】（3）中塗り、上塗り塗装

上記塗装前処理（1）及び上記電着塗装（2）を行った冷延鋼板を、更に「OP-2」（日本ペイント社製中塗り塗料）を用いて乾燥膜厚35μmになるように、スプレー塗装により塗装し、140℃で20分間加熱して焼き付けを行って中塗り塗膜を形成した。次いで、中塗り塗膜上に「OP-058」（日本ペイント社製上塗り塗料）を用いて乾燥膜厚35μmになるように、スプレー塗装により塗装し、140℃で20分間加熱して焼き付けを行って上塗り塗膜を形成した。

【0041】上記塗装前処理（1）と上記電着塗装

（2）を行った冷延鋼板、又は、更に上記中塗り、上塗り塗装（3）を行った冷延鋼板について、下記項目について評価し、評価結果を表2に示した。

40 【0042】耐水二次密着性試験

上記塗装前処理（1）、上記電着塗装（2）及び上記中塗り、上塗り塗装（3）を行った冷延鋼板を40℃の純水に240時間浸漬した後、鋭利なカッターで2mm間隔の基盤目（100個）を形成し、その面に粘着テープを貼り付けた後、そのテープを剥離して、冷延鋼板から剥がれた基盤目の数を測定した。

塩水浸漬試験

上記塗装前処理（1）及び上記電着塗装（2）を行った冷延鋼板に、素地まで達する縦平行カットを2本入れた後、5%NaCl水溶液中において、50℃で840時

50



間浸漬した。その後、カット部に粘着テープを貼り付けた後、そのテープを剥離して、カット部からの両側の塗膜剥がれ幅（最大）を測定した。

#### 塩水噴霧試験（SST）

上記塗装前処理（1）及び上記電着塗装（2）を行った冷延鋼板について、JIS C0023に基づいて評価した。

#### 塩水噴霧サイクル試験

上記塗装前処理（1）、上記電着塗装（2）及び上記中塗り、上塗り塗装（3）を行った冷延鋼板について、JIS C0024 厳しさ6に基づいて評価した。

#### 【0043】実施例7

上記塗装前処理（1）における化成処理において、チタンフッ化水素酸、フッ化水素酸、硝酸を用いて、チタニウムイオン100ppm、フッ素イオン240ppm、硝酸イオン1000ppmとし、アンモニアを用いてpHが4である鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤を調製し、化成処理剤の温度を50℃とし、処理時間を12\*

\*0秒間として、チタンの皮膜量30mg/m<sup>2</sup>の皮膜を得た以外は、実施例1と同様に行った。評価結果を表2に示した。なお、処理時間とチタンの皮膜量の関係は測定しなかった。

#### 【0044】比較例1

上記塗装前処理（1）における脱脂後水洗処理の後、「サーフファイン5N-8R」（日本ペイント社製表面調整剤）を用いて、室温で30秒間表面調整処理を行い、化成処理において、「サーフダインSD-6350」（日本ペイント社製リン酸亜鉛処理剤）」を用いて、温度35℃で2分間浸漬処理した以外は、実施例1と同様に行った。評価結果を表2に示した。

#### 【0045】比較例2

上記塗装前処理（1）において、脱脂処理及び脱脂後水洗処理のみを行った以外は、実施例1と同様に行った。評価結果を表2に示した。

#### 【0046】

#### 【表2】

		Zr皮膜量	電着塗装板		電着塗装→中・上塗り塗装	
		蛍光X線分析にて測定 (mg/m <sup>2</sup> )	塩水噴霧(SST)	塩水浸漬	耐水2次密着	塩水噴霧サイクル試験
			35℃×840h 両側巾(mm)	50℃×840h 両側巾(mm)	40℃×240h 2mm基準目	10サイクル 両側巾(mm)
実施例1	Zr(F <sub>6</sub> )皮膜	10	7	2	0/100	7
実施例2		20	4	2	0/100	2
実施例3		30	4	2	0/100	2
実施例4		40	4	2	0/100	2
実施例5		50	4	8	0/100	2
実施例6		60	5	10	0/100	3
実施例7	Ti(F <sub>6</sub> )皮膜	30	5	4	0/100	4
比較例1	リン酸亜鉛	—	4	2	0/100	2
比較例2	脱脂のみ	—	7	13	0/100	10

#### 【0047】実施例8～14

市販の冷延鋼板に代えて、溶融亜鉛めっき鋼板（めっき付着量；45g/m<sup>2</sup>、70mm×150mm×0.8mm）を用いた以外は実施例1と同様に行った。処理時間と皮膜量の関係を表3に示した。表4に示した皮膜量に調整したものについての評価結果を表4に示した。なお、塩水噴霧試験（SST）は、行わなかった。

#### 【0048】実施例15

市販の冷延鋼板に代えて、溶融亜鉛めっき鋼板（めっき付着量；45g/m<sup>2</sup>、70mm×150mm×0.8mm）を用い、化成処理剤の温度を40℃とし、処理時間を60秒間として、チタンの皮膜量40mg/m<sup>2</sup>の皮膜を得た以外は実施例7と同様に行った。評価結果を表4に示した。

#### 【0049】比較例3

市販の冷延鋼板に代えて、溶融亜鉛めっき鋼板（めっき付着量；45g/m<sup>2</sup>、70mm×150mm×0.8mm）を用いた以外は比較例1と同様に行った。評価結果を表4に示した。

#### 【0050】比較例4

市販の冷延鋼板に代えて、溶融亜鉛めっき鋼板（めっき付着量；45g/m<sup>2</sup>、70mm×150mm×0.8mm）を用いた以外は比較例2と同様に行った。評価結果を表4に示した。

#### 【0051】

#### 【表3】

熔融亜鉛めっき鋼板	
処理時間(秒)	Zr皮膜量(mg/m <sup>2</sup> )
15	10
30	20
60	30
120	40
200	50
300	60
400	70

\*【0052】  
【表4】

10  
\*

		Zr皮膜量	電着塗装板	電着塗装→中・上塗り塗装	
		蛍光X線分析にて測定 (mg/m <sup>2</sup> )	塩水浸漬	耐水2次密着	塩水噴霧サイクル試験
			50℃×840h	40℃×240h	10サイクル
			両側巾(mm)	2mm基準目	両側巾(mm)
実施例8	Zr(F <sub>2</sub> )皮膜	10	4	0/100	3
実施例9		20	3	0/100	2
実施例10		30	3	0/100	2
実施例11		40	2	0/100	2
実施例12		50	3	0/100	2
実施例13		60	3	0/100	2
実施例14		70	5	0/100	2
実施例15	Ti(F <sub>2</sub> )皮膜	40	3	0/100	3
比較例3	リン酸亜鉛	—	10	0/100	2
比較例4	脱脂のみ	—	6	0/100	3

【0053】表1、表3より、冷延鋼板、熔融亜鉛めっき鋼板において、化成処理における処理時間を変化させることによって、所望の皮膜量を得ることができることが明らかとなった。表2より、冷延鋼板については、評価結果からリン酸亜鉛処理剤と同様に、充分に実用化可能な耐食性を示すことが判り、特に、ジルコニウムにより形成された皮膜の皮膜量が20～40mg/m<sup>2</sup>である場合には、リン酸亜鉛処理剤よりも優れた耐食性を示すことが明らかとなった。また、表4より、熔融亜鉛めっき鋼板についても、充分に実用化可能な耐食性を示すことが判り、特に、ジルコニウムにより形成された皮膜の皮膜量が20～60mg/m<sup>2</sup>である場合には、リン酸亜鉛処理剤よりも優れた耐食性を示すことが明らかとなった。

※【0054】

30 【発明の効果】本発明の鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤は、上述した構成よりなるので、従来のリン酸亜鉛処理剤と同様に、自動車車体等に用いられている冷延鋼板、亜鉛鋼板のような鉄系基材や亜鉛系基材に良好な化成皮膜を形成することができ、耐食性や耐磨耗性に優れるものであり、また、リン酸亜鉛処理剤に比べて、スラッジの量や環境負荷となるリン、窒素、重金属の量を減少させることができるものでもある。更に、本発明の鉄及び／又は亜鉛系基材用化成処理剤で、鉄及び／又は亜鉛系基材を化成処理する場合には、リン酸亜鉛処理剤による化成処理で必要な表面調整処理を行わなくてもよいことから、より効率的に化成処理を行うことが可能となる。

フロントページの続き

(72)発明者 岡田 栄作  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 吉田 文也  
大阪府池田市ダイハツ町1番1号 ダイハツ工業株式会社内

(8)

特開 2003-155578

(72)発明者 白石 正司

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本  
ペイント株式会社内

(72)発明者 千原 裕史

東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本  
ペイント株式会社内

F ターム(参考) 4K026 AA02 AA07 AA11 BB07 BB08

BB10 CA13 CA18 CA28 DA03

DA06 DA11 DA12 DA13